

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of

OEPEN et al.

Serial No. 09/825,956

Filed: April 5, 2001

For: INCREASING THE ELONGATION AT BREAK OF MOLDINGS

)
)
)
)
)
)
)

Art Unit: 1732

Examiner: Unknown

CLAIM TO PRIORITY

Hon. Commissioner of Patents
and Trademarks
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in Germany under the International (Paris) Convention for the Protection of Industrial Property (Stockholm Act July 14, 1967) is hereby requested and the right of priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed.

Germany: 100 17 789.1

Filed: April 10, 2000

A certified copy of the priority document is attached.

Respectfully submitted,

KEIL & WEINKAUF



Herbert B. Keil
Reg. No. 18,967
Attorney for Applicants

1101 Connecticut Avenue, N.W.
Washington, D.C. 20036
(202) 659-0100

HBK/mks



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 100 17 789.1

Anmeldetag: 10. April 2000

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Erhöhung der Bruchdehnung von
Formkörpern

IPC: C 08 L, C 08 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 26. April 2001
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, likely belonging to the President of the German Patent and Trademark Office.

Feuer

BASF Aktiengesellschaft

10. April 2000
NAE19991380 IB/SF/bl

5

Verfahren zur Erhöhung der Bruchdehnung von Formkörpern

10

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erhöhung der Bruchdehnung von Formkörpern aus thermoplastischen Formmassen.

Für die Herstellung einer Vielzahl von Formkörpern werden thermoplastische Formmassen eingesetzt, die mindestens ein Matrixpolymer und ein kautschukartiges Polymer enthalten.

Die bekannteste derartige Formmasse ist ABS (Acrylnitril/Butadien/Styrol-Copolymer). Zur Steigerung der Licht- und Witterungsbeständigkeit wurde ferner ASA (Acrylat/Styrol/Acrylnitril-Copolymer) entwickelt, siehe beispielsweise DE-A-196 30 061.

Formteile aus ABS und ASA zeichnen sich durch ein ausgewogenes Eigenschaftsprofil aus. Jedoch weisen insbesondere ABS-Polymerisate nicht für alle technischen Anwendungen eine ausreichende Bruchdehnung auf.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung eines Verfahrens zur Erhöhung der Bruchdehnung von Formkörpern aus thermoplastischen Formmassen, insbesondere aus ABS- und ASA-Formmassen.

30

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Erhöhung der Bruchdehnung von Formkörpern aus thermoplastischen Formmassen, enthaltend, bezogen auf die Summe der Mengen der Komponenten A und B und ggf. C und/oder D, die insgesamt 100 Gew.-% ergibt,

5

a: 1 bis 99 Gew.-% eines teilchenförmigen Emulsionspolymerisats mit einer Glasübergangstemperatur unterhalb von 0°C und einer mittleren Teilchengröße von 50 bis 1000 nm als Komponente A,

10 b: 1 bis 99 Gew.-% mindestens eines amorphen oder teilkristallinen Polymerisats als Komponente B,

c: 0 bis 50 Gew.-% weitere thermoplastische Polymerisate wie Polyamide oder Polycarbonate als Komponente C, und

15

d: 0 bis 50 Gew.-% faser- oder teilchenförmige Füllstoffe oder deren Gemische als Komponente D,

wobei die aus einer Emulsionspolymerisation erhaltene Dispersion der Komponente A zur Entfernung von Koagulat filtriert wird und sodann zur thermoplastischen Formmasse weiterverarbeitet wird.

20

Es wurde erfindungsgemäß gefunden, daß die Bruchdehnung von Formkörpern aus thermoplastischen Formmassen, insbesondere ABS- und ASA-Formmassen, 25 signifikant erhöht werden kann, wenn die in den Formmassen enthaltenen kautschukelastischen teilchenförmigen Emulsionspolymerisate vor der Einarbeitung in die Formmassen zur Entfernung von Koagulat filtriert werden.

Es wurde erfindungsgemäß gefunden, daß die teilweise unzureichende 30 Bruchdehnung von ABS- oder ASA-Polymerisaten durch Stippen im ABS oder ASA hervorgerufen werden kann, an denen bei Zugbeanspruchung Risse initiiert

werden. Ferner wurde gefunden, daß das Ermüdungsverhalten der Formmassen oder Formkörper durch Stippen negativ beeinflußt wird.

Erfindungsgemäß wird daher das vorstehende Verfahren bereitgestellt, durch das
5 die Stippenbildung in ABS- und ASA-Formmassen stark vermindert oder zurückgedrängt werden kann, was zu besonders vorteilhaften mechanischen Eigenschaften, insbesondere zu einer verbesserten Bruchdehnung der Formkörper führt.

10 Die Filtrierung von Pffropfkautschukdispersionen ist an sich bekannt und wird üblicherweise angewendet, um Koagulat zu entfernen.

In der US 4,064,093 ist beispielsweise ein Verfahren zur Herstellung von Pffropfkautschuklatizes beschrieben, die frei von Koagulat sind. Dabei werden die
15 Latizes durch ein poröses Filterbett geführt, das agglomerierte Teilchen des Latex enthält. Die dort beschriebenen Filter können auch erfindungsgemäß eingesetzt werden. Ferner sind geeignete Filter und Filtrierverfahren in JP-A-10 14 203 und JP-A-00 26 004 beschrieben. Die beschriebenen Filter weisen vorzugsweise Größen von 40 bis 500 mesh (420 bis weniger als 37 μm), beispielsweise 60 mesh
20 (250 μm), bzw. 10 bis 250 mesh (2000 μm bis 53 μm). Die bekannten Verfahren zur Filtrierung von Dispersionen werden nicht durchgeführt, um die Bruchdehnung von ABS- oder ASA-Polymerisaten zu verbessern.

Die Filtrierung wird erfindungsgemäß vorzugsweise so durchgeführt, daß die aus
25 einer Emulsionspolymersation erhaltene Dispersion der Komponente A mechanisch möglichst wenig beansprucht wird (möglichst geringe Scherbeanspruchung). Hierdurch kann die Bildung von Koagulat weiter unterdrückt werden. Die Filtrierung kann in beliebigen geeigneten Apparaturen durchgeführt werden, wobei eine Filtrierung unter möglichst geringer mechanischer Beanspruchung
30 oder Scherbeanspruchung bevorzugt wird. Vorzugsweise wird die Filtrierung drucklos betrieben, das heißt die Dispersion wird nicht unter Druck durch ein

Filtrierelement gepreßt, sondern beispielsweise nur mit Hilfe der vorhandenen Gravitationskräfte.

Vorzugsweise werden zur Filtrierung Filter mit Filtergrößen von 5 bis 400 mesh, besonders bevorzugt 30 bis 400 mesh eingesetzt. Das entspricht Maschenweiten von 4 bis 0,037 mm, vorzugsweise 0,59 bis 0,037 mm, siehe auch Römpp Chemie Lexikon, Electronic Release, 1995, Georg Thieme Verlag.

Beispiele von vorteilhaft im Betriebsmaßstab einsetzbaren Filtertypen sind Beutelfilter, Rotorzylindersiebmaschinen, Tellerdruckfilter, Vibrationszylindersiebmaschinen, Vibrationstaumelsiebmaschinen und Atlantikfilter mit Beuteleinsatz. Die Auswahl des Filtertyps richtet sich nach der Trenngrenze, der Kapazität der Anlage und der Scherempfindlichkeit der zu filtrierenden Dispersion.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung von teilchenförmigen Emulsionspolymerisaten mit einer Glasübergangstemperatur von weniger als 0°C und einer mittleren Teilchengröße von 50 bis 1000 nm, die durch Filtration von Koagulat befreit wurden, in thermoplastischen Formmassen zur Erhöhung der Bruchdehnung.

Im folgenden werden bevorzugte erfindungsgemäß eingesetzte bzw. hergestellte thermoplastische Formmassen beschrieben.

25 Komponente A

Komponente A ist ein teilchenförmiges Emulsionspolymerisat mit einer Glasübergangstemperatur unterhalb von 0°C und einer mittleren Teilchengröße von 50 bis 1000 nm.

Vorzugsweise handelt es sich bei Komponente A um ein Pforpfcopolymerisat aus

- a1: 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 55 bis 80 Gew.-%, insbesondere 55 bis 65 Gew.-%, einer teilchenförmigen Pfropfgrundlage A1 mit einer Glasübergangstemperatur unterhalb von 0°C,
- 5 a2: 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 45 Gew.-%, insbesondere 35 bis 45 Gew.-%, einer Pfropfaufgabe A2 aus den Monomeren, bezogen auf A2,
- 10 a21: 40 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 65 bis 85 Gew.-%, Einheiten mindestens eines vinylaromatischen Monomeren, vorzugsweise des Styrols, eines substituierten Styrols oder eines (Meth)acrylsäureesters oder deren Gemischen, insbesondere des Styrols und/oder α -Methylstyrols als Komponente A21,
- 15 a 22: 0 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 35 Gew.-%, Einheiten mindestens eines ethylenisch ungesättigten Monomeren, vorzugsweise des Acrylnitrils oder Methacrylnitrils, insbesondere des Acrylnitrils als Komponente A22.
- 20 a 23: 0 bis 30 Gew.-% weiteren copolymerisierbaren Monomeren als Komponente A23,
- wobei die Gesamtmenge der Komponenten A21, A22 und A23 100 Gew.-% ergibt.
- 25 Die Pfropfaufgabe A2 besteht dabei aus mindestens einer Pfropfhülle, wobei das Pfropfcopolymerisat A insgesamt eine mittlere Teilchengröße von 50 bis 1000 nm aufweist.
- 30 Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung besteht Komponente A1 aus den Monomeren

a11: 80 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 90 bis 100 Gew.-% Butadien, eines C₁₋₈-Alkylesters der Acrylsäure oder Gemischen davon, vorzugsweise Butadien, n-Butylacrylat und/oder Ethylhexylacrylat als Komponente A11,

5 a12: 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines polyfunktionellen vernetzenden Monomeren, vorzugsweise Diallylphthalat und/oder DCPA als Komponente A12,

10 a13: 0 bis 20 Gew.-% weiteren copolymerisierbaren Monomeren, z. B. Styrol oder Acrylnitril, als Komponente A13,

wobei die Gesamtmenge der Komponenten A11 bis A13 100 Gew.-% ergibt.

15 Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung beträgt die mittlere Teilchengröße der Komponente A 50 bis 800 nm, vorzugsweise 50 bis 699 nm.

Als mittlere Teilchengröße bzw. Teilchengrößenverteilung werden die aus der integralen Massenverteilung bestimmten Größen angegeben. Bei den erfindungsgemäßen mittleren Teilchengrößen handelt es sich in allen Fällen um
20 das Gewichtsmittel der Teilchengrößen, wie sie mittels einer analytischen Ultrazentrifuge entsprechend der Methode von W. Scholtan an H. Lange, Kolloid-Z. und Z.-Polymere 250 (1972), Seiten 782 bis 796, bestimmt wurden. Die Ultrazentrifugenmessung liefert die integrale Massenverteilung des Teilchendurchmessers einer Probe. Hieraus läßt sich entnehmen, wieviel
25 Gewichtsprozent der Teilchen einen Durchmesser gleich oder kleiner einer bestimmten Größe haben. Der mittlere Teilchendurchmesser, der auch als d₅₀-Wert der integralen Massenverteilung bezeichnet wird, ist dabei als der Teilchendurchmesser definiert, bei dem 50 Gew.-% der Teilchen einen kleineren Durchmesser haben als der Durchmesser, dem dem d₅₀-Wert entspricht. Ebenso
30 haben dann 50 Gew.-% der Teilchen einen größeren Durchmesser als der d₅₀-Wert. Zur Charakterisierung der Breite der Teilchengrößenverteilung der

Kautschukteilchen werden neben dem d_{50} -Wert (mittlere Teilchendurchmesser) die sich aus der integralen Massenverteilung ergebenden d_{10} - und d_{90} -Werte herangezogen. Der d_{10} - bzw. d_{90} -Wert der integralen Massenverteilung ist dabei entsprechend dem d_{50} -Wert definiert mit dem Unterschied, daß sie auf 10 bzw. 90
 5 Gew.-% der Teilchen bezogen sind. Der Quotient

$$\frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}} = Q$$

stellt ein Maß für die Verteilungsbreite der Teilchengröße dar. Als Komponente A
 10 erfindungsgemäß verwendbare Emulsionspolymerisate A weisen vorzugsweise Q-Werte kleiner als 0,5, insbesondere kleiner als 0,35 auf.

Die Glasübergangstemperatur des Emulsionspolymerisats A wie auch der anderen erfindungsgemäß verwendeten Komponenten wird mittels DSC (Differential
 15 Scanning Calorimetry) nach ASTM 3418 (mid point temperature) bestimmt.

Als Emulsionspolymerisat A können einschlägig übliche Kautschuke Verwendung finden, wie gemäß einer Ausführungsform der Erfindung, Butadien-Kautschuke, Epichlorhydrin-Kautschuke, Ethylen-Vinylacetat-Kautschuke,
 20 Polyethylenchorsulfonkautschuke, Siliconkautschuke, Polyetherkautschuke, hydrierte Dienkautschuke, Polyalkenamerkautschuke, Acrylatkautschuke, Ethylen-Propylen-Kautschuke, Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuke, Butylkautschuke und Fluorkautschuke. Bevorzugt wird Butadienkautschuk, Acrylatkautschuk, Ethylen-Propylen(EP)-Kautschuk, Ethylen-Propylen-
 25 Dien(EPDM)-Kautschuk, insbesondere Butadienkautschuk oder Acrylatkautschuk eingesetzt.

Bei den Acrylatkautschuken handelt es sich vorzugsweise um Alkylacrylat-Kautschuke aus einem oder mehreren C_{1-8} -Alkylacrylaten, vorzugsweise C_{4-8} -
 30 Alkylacrylaten, wobei bevorzugt mindestens teilweise Butyl-, Hexyl-, Octyl- oder

2-Ethylhexylacrylat, insbesondere n-Butyl- und 2-Ethylhexylacrylat, verwendet wird.

Diese Kautschuke, insbesondere Butadien- und Acrylat-Kautschuk, können bis zu
5 20 Gew.-% harte Polymere bildende Monomere, wie Vinylacetat, (Meth)acrylnitril, Styrol, substituiertes Styrol, Methylmethacrylat, Vinylether, einpolymerisiert enthalten.

Insbesondere die Acrylatkautschuke enthalten gemäß einer Ausführungsform der
10 Erfindung weiterhin 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, an vernetzend wirkenden, polyfunktionellen Monomeren (Vernetzungsmonomere).

Beispiele für diese Komponente A12 sind Monomere, die 2 oder mehr zur Copoly-
merisation befähigte Doppelbindungen enthalten, die vorzugsweise nicht in den 1,3-
15 Stellungen konjugiert sind.

Geeignete Vernetzungsmonomere sind beispielsweise Divinylbenzol, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Diallylphthalat, Diethylphthalat, Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Tricyclodeceny lacrylat, Dihydrodicyclopentadienylacrylat, Triallylphosphat,
20 Allylacrylat, Allylmethacrylat. Als besonders günstiges Vernetzungsmonomer hat sich Dicyclopentadienylacrylat (DCPA) erwiesen (vgl. DE-PS 12 60 135).

Geeignete Siliconkautschuke können z.B. vernetzte Siliconkautschuke aus Einheiten der allgemeinen Formeln R_2SiO , $RSiO_{3/2}$, $R_3SiO_{1/2}$ und $SiO_{2/4}$ sein, wobei der Rest R
25 einen einwertigen Rest darstellt. Die Menge der einzelnen Siloxaneinheiten sind dabei so bemessen, daß auf 100 Einheiten der Formel R_2SiO 0 bis 10 Mol-Einheiten der Formel $RSiO_{3/2}$, 0 bis 1,5 Mol-Einheiten $R_3SiO_{1/2}$ und 0 bis 3 Mol-Einheiten $SiO_{2/4}$ vorhanden sind. R kann dabei entweder ein einwertiger gesättigte Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 C-Atomen, der Phenylrest oder der Alkoxyrest
30 oder eine radikalisch leicht angreifbare Gruppe wie der Vinyl- oder der Mercaptopropylrest sein. Bevorzugt ist, daß mindestens 80% aller Reste R

Methylreste sind; insbesondere bevorzugt sind Kombinationen aus Methyl- und Ethyl- oder Phenylresten.

5 Bevorzugte Siliconkautschuke enthalten eingebaute Einheiten radikalisch angreifbarer Gruppen, insbesondere Vinyl-, Allyl-, Halogen-, Mercaptogruppen, vorzugsweise in Mengen von 2 - 10 mol-%, bezogen auf alle Reste R. Sie können beispielsweise hergestellt werden wie in EP-A-0 260 558 beschrieben.

Kern/Schale - Emulsionspolymerisat A

10

Bei dem Emulsionspolymerisat A kann es sich auch um ein mehrstufig aufgebautes Polymerisat handeln (sog. "Kern/Schale-Aufbau", "core-shell morphology"). Beispielsweise kann ein kautschukelastischer Kern ($T_g < 0^\circ\text{C}$) von einer "harten" Schale (Polymere mit $T_g > 0^\circ\text{C}$) oder umgekehrt umhüllt sein.

15

In einer besonders bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung handelt es sich bei der Komponente A um ein Pfropfcopolymerisat. Die Pfropfcopolymerisate A der erfindungsgemäßen Formmassen haben dabei eine mittlere Teilchengröße d_{50} von 50 bis 1000 nm, bevorzugt von 50 bis 600 nm und besonders bevorzugt von 50 bis 400 nm.

20

Diese Teilchengrößen können erzielt werden, wenn man als Pfropfgrundlage A1 dieser Komponente A Teilchengrößen von 50 bis 350 nm, bevorzugt von 50 bis 300 nm und besonders bevorzugt von 50 bis 250 nm verwendet.

25

Das Pfropfcopolymerisat A ist im allgemeinen ein- oder mehrstufig, d.h. ein aus einem Kern und einer oder mehreren Hüllen aufgebautes Polymerisat. Das Polymerisat besteht aus einer Grundstufe (Pfropfkern) A1 und einer oder - bevorzugt - mehreren darauf gepfropften Stufen A2 (Pfropfaufgabe), den sogenannten Pfropfstufen oder Pfropfhüllen.

30

Durch einfache Pfropfung oder mehrfache schrittweise Pfropfung können eine oder mehrere Pfropfhüllen auf die Kautschukteilchen aufgebracht werden, wobei jede

Pfropfhülle eine andere Zusammensetzung haben kann. Zusätzlich zu den pfropfenden Monomeren können polyfunktionelle vernetzende oder reaktive Gruppen enthaltende Monomere mit aufgefropft werden (s. z.B. EP-A-0 230 282, DE-A 36 01 419, EP-A-0 269 861).

5

In einer bevorzugten Ausführungsform besteht Komponente A aus einem mehrstufig aufgebauten Pfropfcopolymerisat, wobei die Pfropfstufen im allgemeinen aus harzbildenden Monomeren hergestellt sind und eine Glastemperatur T_g oberhalb von 30°C vorzugsweise oberhalb von 50°C haben. Der mehrstufige Aufbau dient u.a.
10 dazu, eine (Teil-)Verträglichkeit der Kautschukteilchen A mit dem Thermoplasten B zu erzielen.

Pfropfcopolymerisate A werden hergestellt beispielsweise durch Pfropfung von mindestens einem der im folgenden aufgeführten Monomeren A2 auf mindestens
15 eine der vorstehend aufgeführten Pfropfgrundlagen bzw. Pfropfkernmaterialien A1. Als Pfropfgrundlagen A1 der erfindungsgemäßen Formmassen sind alle die Polymerisate geeignet, die oben unter den Emulsionspolymerisaten A beschrieben sind.

20 Geeignete Monomere zur Bildung der Pfropfaufgabe A2 können beispielsweise aus den im folgenden aufgeführten Monomeren und deren Gemischen ausgewählt sein:

Vinylaromatische Monomeren, wie Styrol und seine substituierten Derivate, wie z.B. α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, 3,4-Dimethylstyrol, p-tert.-Butylstyrol, o- und p-
25 Divinylbenzol und p-Methyl- α -Methylstyrol oder C_1 - C_8 -Alkyl(meth)acrylate wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, s-Butylacrylat; bevorzugt sind Styrol, α -Methylstyrol, Methylmethacrylat, insbesondere Styrol und/oder α -Methylstyrol, und ethylenisch ungesättigte Monomeren, wie Acryl- und Methacrylverbindungen, wie z.B. Acrylnitril,
30 Methacrylnitril, Acryl- und Methacrylsäure, Methylacrylat, Ethylacrylat, n- und Isopropylacrylat, n- und Isobutylacrylat, tert.-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat,

Methylmethacrylat, Ethyl-methacrylat, n- und Isopropylmethacrylat, n- und Isobutylmethacrylat, tert.-Butylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Isobornylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid und dessen Derivate, wie Maleinsäureester, Maleinsäurediester und Maleinimide, z.B. Alkyl- und Arylmaleinimide, wie
5 beispielsweise Methyl- oder Phenylmaleinimid. Bevorzugt sind Acrylnitril und Methacrylnitril, insbesondere Acrylnitril.

Weiterhin können als (Co-) Monomeren Styrol-, Vinyl-, Acryl- oder Methacrylverbindungen (z.B. Styrol, wahlweise substituiert mit C₁₋₁₂-Alkylresten,
10 Halogenatomen, Halogenmethylenresten; Vinylnaphthalin, Vinylcarbazol; Vinylether mit C₁₋₁₂-Etherresten; Vinylimidazol, 3-(4-)Vinylpyridin, Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, p-Dimethylaminostyrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäurebutylester, Acrylsäureethylhexylester und Methylmethacrylat sowie Fumarsäure, Maleinsäure, Itaconsäure oder deren
15 Anhydride, Amide, Nitrile oder Ester mit 1 bis 22 C-Atome, vorzugsweise 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen) verwendet werden.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung umfaßt Komponente A 50 bis 90 Gew.-% der vorstehend beschriebenen Pfropfgrundlage A1 und 10 bis 50 Gew.-%
20 der vorstehend beschriebenen Pfropfauflage A2, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente A.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung dienen als Pfropfgrundlage A1 Butadien-Polymerisate oder vernetzte Acrylsäureester-Polymerisate mit einer
25 Glasübergangstemperatur unter 0°C. Die Butadien-Polymerisate oder vernetzten Acrylsäureester-Polymerisate sollen vorzugsweise eine Glasübergangstemperatur unter -20°C, insbesondere unter -30°C, besitzen.

In einer bevorzugten Ausführungsform besteht die Pfropfauflage A2 aus mindestens
30 einer Pfropfhülle und die äußerste Pfropfhülle davon hat eine Glasübergangstemperatur von mehr als 30°C, wobei ein aus den Monomeren der

Pfropfaufgabe A2 gebildetes Polymer eine Glasübergangstemperatur von mehr als 80°C aufweisen würde.

5 Bezüglich der Messung der Glasübergangstemperatur und der mittleren Teilchengröße sowie der Q-Werte gilt für die Pfropfcopolymerisate A das für die Emulsionspolymerisate A Gesagte.

10 Die Pfropfcopolymerisate A können auch durch Pfropfung von vorgebildeten Polymeren auf geeignete Pfropfhomopolymerisate hergestellt werden. Beispiele dafür sind die Umsetzungsprodukte von Maleinsäureanhydrid- oder Säuregruppen enthaltenden Copolymeren mit basenhaltigen Kautschuken.

15 Geeignete Herstellverfahren für Pfropfcopolymerisate A sind die Emulsions-, Lösungs-, Masse- oder Suspensionspolymerisation. Bevorzugt werden die Pfropfcopolymerisate A durch radikalische Emulsionspolymerisation hergestellt, insbesondere in Gegenwart von Latices der Komponente A1 bei Temperaturen von 20°C bis 90°C unter Verwendung wasserlöslicher oder öllöslicher Initiatoren wie Peroxodisulfat oder Benzylperoxid, oder mit Hilfe von Redoxinitiatoren. Redoxinitiatoren eignen sich auch zur Polymerisation unterhalb von 20°C.

20

Geeignete Emulsionspolymerisationsverfahren sind beschrieben in den DE-A-28 26 925, 31 49 358 und in der DE-A-12 60 135.

25 Der Aufbau der Pfropfhüllen erfolgt vorzugsweise im Emulsionspolymerisationsverfahren, wie es beschrieben ist in DE-A-32 27 555, 31 49 357, 31 49 358, 34 14 118. Das definierte Einstellen der erfindungsgemäßen Teilchengrößen von 50 - 1000 nm erfolgt bevorzugt nach den Verfahren, die beschrieben sind in der DE-A-12 60 135 und DE-A-28 26 925, bzw. Applied Polymer Science, Band 9 (1965), Seite 2929. Das Verwenden von Polymerisaten mit unterschiedlichen
30 Teilchengrößen ist beispielsweise bekannt aus DE-A-28 26 925 und US- 5,196,480.

- Gemäß dem in der DE-A-12 60 135 beschriebenen Verfahren wird zunächst die Pfropfgrundlage A1 hergestellt, indem der oder die gemäß einer Ausführungsform der Erfindung verwendeten Acrylsäureester und das mehrfunktionelle, die Vernetzung bewirkende Monomere, ggf. zusammen mit den weiteren
- 5 Comonomeren, in wäßriger Emulsion in an sich bekannter Weise bei Temperaturen zwischen 20 und 100°C, vorzugsweise zwischen 50 und 80°C, polymerisiert werden. Es können die üblichen Emulgatoren, wie beispielsweise Alkalisalze von Alkyl- oder Alkylarylsulfonsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholsulfonate, Salze höherer Fettsäuren mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen oder Harzseifen verwendet werden.
- 10 Vorzugsweise verwendet man die Alkalisalze von Alkylsulfonaten oder Fettsäuren mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen. Gemäß einer Ausführungsform werden die Emulgatoren in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die bei der Herstellung der Pfropfgrundlage A1 eingesetzten Monomeren, eingesetzt. Im allgemeinen wird bei einem Gewichtsverhältnis von
- 15 Wasser zu Monomeren von 2 : 1 bis 0,7 : 1 gearbeitet. Als Polymerisationsinitiatoren dienen insbesondere die gebräuchlichen Persulfate, wie beispielsweise Kaliumpersulfat. Es können jedoch auch Redoxsysteme zum Einsatz gelangen. Die Initiatoren werden im allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die bei der Herstellung der Pfropfgrundlage A1 eingesetzten Monomeren, eingesetzt.
- 20 Als weitere Polymerisationshilfsstoffe können die üblichen Puffersubstanzen, wie Natriumbicarbonat und Natriumpyrophosphat, sowie 0 bis 3 Gew.-% eines Molekulargewichtsreglers, wie Mercaptane, Terpinole oder dimeres α -Methylstyrol, bei der Polymerisation verwendet werden.
- 25 Die genauen Polymerisationsbedingungen, insbesondere Art, Dosierung und Menge des Emulgators, werden innerhalb der oben angegebenen Bereiche im einzelnen so bestimmt, daß der erhaltene Latex des vernetzten Acrylsäure-esterpolymerisats einen d_{50} -Wert im Bereich von etwa 50 bis 1000 nm, vorzugsweise 50 bis 150 nm, besonders bevorzugt im Bereich von 80 bis 100 nm, besitzt. Die Teilchengrößen-
- 30 verteilung des Latex soll dabei vorzugsweise eng sein.

Q soll $< 0,5$, vorzugsweise $< 0,35$ sein.

Zur Herstellung des Pfropfpolymerisats A wird sodann in einem nächsten Schritt in Gegenwart des so erhaltenen Latex des vernetzten Acrylsäureester-Polymerisats gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ein Monomergemisch aus Styrol und Acrylnitril polymerisiert, wobei das Gewichtsverhältnis von Styrol zu Acrylnitril in dem Monomergemisch gemäß einer Ausführungsform der Erfindung im Bereich von 100 : 0 bis 40 : 60, vorzugsweise im Bereich von 65 : 35 bis 85 : 15, liegen soll. Es ist vorteilhaft, diese Pfropfcopolymerisation von Styrol und Acrylnitril auf das als Pfropfgrundlage dienende vernetzte Polyacrylsäureesterpolymerisat wieder in wäßriger Emulsion unter den üblichen, vorstehend beschriebenen Bedingungen durchzuführen. Die Pfropfcopolymerisation kann zweckmäßig im gleichen System erfolgen wie die Emulsionspolymerisation zur Herstellung der Pfropfgrundlage A1, wobei, falls notwendig, weiterer Emulgator und Initiator zugegeben werden kann. Das gemäß einer Ausführungsform der Erfindung aufzupfropfende Monomergemisch aus Styrol und Acrylnitril kann dem Reaktionsgemisch auf einmal, absatzweise in mehreren Stufen oder vorzugsweise kontinuierlich während der Polymerisation zugegeben werden. Die Pfropfcopolymerisation des Gemisches von Styrol und Acrylnitril in Gegenwart des vernetzenden Acrylsäureesterpolymerisats wird so geführt, daß ein Pfropfgrad von 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 45 Gew.-%, insbesondere 35 bis 45 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente A, im Pfropfcopolymerisat A resultiert. Der Pfropfgrad gibt den Gewichtsanteil der Pfropfhülle am gesamten Pfropfcopolymer an. Da die Pfropfausbeute bei der Pfropfcopolymerisation nicht 100% beträgt, muß eine etwas größere Menge des Monomergemisches aus Styrol und Acrylnitril bei der Pfropfcopolymerisation eingesetzt werden, als es dem gewünschten Pfropfgrad entspricht. Die Steuerung der Pfropfausbeute bei der Pfropfcopolymerisation und somit des Pfropfgrades des fertigen Pfropfcopolymerisats A ist dem Fachmann geläufig und kann beispielsweise u.a. durch die Dosiergeschwindigkeit der Monomeren oder durch Reglerzugabe erfolgen (Chauvel, Daniel, ACS Polymer Preprints 15 (1974), Seite 329 ff.). Bei der Emulsions-Pfropfcopolymerisation entstehen im

allgemeinen etwa 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Pfropfcopolymerisat, an freiem, ungepfropftem Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat. Der Anteil des Pfropfcopolymerisats A in dem bei der Pfropfcopolymerisation erhaltenen Polymerisationsprodukt wird nach der oben angegebenen Methode ermittelt.

5

Bei der Herstellung der Pfropfcopolymerisate A nach dem Emulsionsverfahren sind neben den gegebenen verfahrenstechnischen Vorteilen auch reproduzierbare Teilchengrößenveränderungen möglich, beispielsweise durch zumindest teilweise Agglomeration der Pfropfgrundlage-Teilchen zu größeren Pfropfgrundlage-Teilchen.

10 Dies bedeutet, daß in den Pfropfcopolymerisaten A auch Polymere mit unterschiedlichen Teilchengrößen vorliegen können.

Vor allem die Komponente A aus Pfropfgrundlage und Pfropfhülle(n) kann für den jeweiligen Verwendungszweck optimal angepaßt werden, insbesondere in bezug auf
15 die Teilchengröße.

Die Pfropfcopolymerisate A enthalten im allgemeinen 1 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 55 bis 80 und besonders bevorzugt 55 bis 65 Gew.-% Pfropfgrundlage A1 und 1 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 45, besonders bevorzugt 35 bis 45 Gew.-% der
20 Pfropfaufgabe A2, jeweils bezogen auf das gesamte Pfropfcopolymerisat.

KOMPONENTE B

Komponente B ist ein amorphes oder teilkristallines Polymerisat.

25

Vorzugsweise handelt es sich bei Komponente B um ein Copolymerisat aus

b1: 40 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-%, Einheiten eines vinylaromatischen Monomeren, vorzugsweise des Styrols, eines substituierten Styrols oder eines (Meth)acrylsäureesters oder deren Gemische,
30 insbesondere des Styrols und/oder α -Methylstyrols als Komponente B1,

b2: 1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-%, Einheiten eines ethylenisch ungesättigten Monomers, vorzugsweise des Acrylnitrils oder Methacrylnitrils, insbesondere des Acrylnitrils als Komponente B2.

5

Die amorphen oder teilkristallinen Polymerisate der Komponente B der Formmasse sind vorzugsweise aus mindestens einem Polymeren aus teilkristallinen Polyamiden, teilaromatischen Copolyamiden, Polyolefinen, Ionomeren, Polyestern, Polyetherketonen, Polyoxyalkylenen, Polyarylsulfiden und Polymeren aus
10 vinylaromatischen Monomeren und/oder ethylenisch ungesättigten Monomeren ausgewählt. Es können auch Polymerisatgemische verwendet werden, siehe auch DE-A-196 30 061.

Vorzugsweise ist Komponente B ein amorphes Polymerisat, wie es vorstehend als
15 Pfpfropfauflage A2 beschrieben ist. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung wird als Komponente B ein Copolymerisat von Styrol und/oder α -Methylstyrol mit Acrylnitril verwendet. Der Acrylnitrilgehalt in diesen Copolymerisaten der Komponente B beträgt dabei 0 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente B. Zur Komponente B zählen
20 auch die bei der Pfpfropfcopolymerisation zur Herstellung der Komponente A entstehenden freien, nicht gepfropften Styrol/Acrylnitril-Copolymerisate. Je nach den bei der Pfpfropfcopolymerisation für die Herstellung des Pfpfropfcopolymerisats A gewählten Bedingungen kann es möglich sein, daß bei der Pfpfropfcopolymerisation schon ein hinreichender Anteil an Komponente B gebildet worden ist. Im
25 allgemeinen wird es jedoch erforderlich sein, die bei der Pfpfropfcopolymerisation erhaltenen Produkte mit zusätzlicher, separat hergestellter Komponente B abzumischen.

Bei dieser zusätzlichen, separat hergestellten Komponente B kann es sich
30 vorzugsweise um ein Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat, ein α -Methylstyrol/Acrylnitril-Copolymerisat oder ein α -Methylstyrol/Styrol/Acrylnitril-Terpolymerisat

handeln. Diese Copolymerisate können einzeln oder auch als Gemisch für die Komponente B eingesetzt werden, so daß es sich bei der zusätzlichen, separat hergestellten Komponente B der erfindungsgemäß verwendeten Formmassen beispielsweise um ein Gemisch aus einem Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat und einem α -Methylstyrol/Acrylnitril-Copolymerisat handeln kann. In dem Fall, in dem die Komponente B der erfindungsgemäß verwendeten Formmassen aus einem Gemisch aus einem Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat und einem α -Methylstyrol/Acrylnitril-Copolymerisat besteht, sollte vorzugsweise der Acrylnitrilgehalt der beiden Copolymerisate um nicht mehr als 10 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats, voneinander abweichen. Die Komponente B der erfindungsgemäß verwendeten Formmassen kann jedoch auch nur aus einem einzigen Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat bestehen, wenn bei den Pfropfcopolymerisationen zur Herstellung der Komponente A als auch bei der Herstellung der zusätzlichen, separat hergestellten Komponente B von dem gleichen Monomergemisch aus Styrol und Acrylnitril ausgegangen wird.

Die zusätzliche, separat hergestellte Komponente B kann nach den herkömmlichen Verfahren erhalten werden. So kann gemäß einer Ausführungsform der Erfindung die Copolymerisation des Styrols und/oder α -Methylstyrols mit dem Acrylnitril in Masse, Lösung, Suspension oder wäßriger Emulsion durchgeführt werden. Die Komponente B hat vorzugsweise eine Viskositätszahl von 40 bis 100, bevorzugt 50 bis 90, insbesondere 60 bis 80. Die Bestimmung des Viskositätszahl erfolgt dabei nach DIN 53 726, dabei werden 0,5 g Material in 100 ml Dimethylformamid gelöst.

25

Das Mischen der Komponenten A und B und gegebenenfalls C, D, kann nach jeder beliebigen Weise nach allen bekannten Methoden erfolgen. Wenn die Komponenten A und B beispielsweise durch Emulsionspolymerisation hergestellt worden sind, ist es möglich, die erhaltenen Polymerdispersionen miteinander zu vermischen, darauf die Polymerisate gemeinsam auszufällen und das Polymerisatgemisch aufzuarbeiten. Vorzugsweise erfolgt jedoch das Abmischen der Komponenten A und B durch

30

gemeinsames Extrudieren, Kneten oder Verwalzen der Komponenten, wobei die Komponenten, sofern erforderlich, zuvor aus der bei der Polymerisation erhaltenen Lösung oder wäßrigen Dispersion isoliert worden sind. Die in wäßriger Dispersion erhaltenen Produkte der Pffropfcopolymerisation (Komponente A) können auch nur
5 teilweise entwässert werden und als feuchte Krümel mit der Komponente B vermischt werden, wobei dann während des Vermischens die vollständige Trocknung der Pffropfcopolymerisate erfolgt.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Formmassen neben den
10 Komponenten A und B zusätzliche Komponenten C und/oder D, sowie ggf. weitere Zusatzstoffe, wie im folgenden beschrieben.

KOMPONENTE C

15 Als Komponente C werden weitere thermoplastische Polymerisate wie Polyamide oder Polycarbonate eingesetzt.

Geeignete Polycarbonate C sind an sich bekannt. Sie haben vorzugsweise ein Molekulargewicht (Gewichtsmittelwert M_w , bestimmt mittels Gelpermeations-
20 chromatographie in Tetrahydrofuran gegen Polystyrolstandards) im Bereich von 10 000 bis 60 000 g/mol. Sie sind z.B. entsprechend den Verfahren der DE-B-1 300 266 durch Grenzflächenpolykondensation oder gemäß dem Verfahren der DE-A-1 495 730 durch Umsetzung von Diphenylcarbonat mit Bisphenolen erhältlich. Bevorzugtes Bisphenol ist 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)propan, im allgemeinen - wie
25 auch im folgenden - als Bisphenol A bezeichnet.

Anstelle von Bisphenol A können auch andere aromatische Dihydroxyverbindungen verwendet werden, insbesondere 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)pentan, 2,6-Dihydroxynaphthalin, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfan, 4,4'-Dihydroxydiphenylether,
30 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan, 1,1-Di-(4-hydroxyphenyl)ethan, 4,4-Dihydroxydiphenyl oder Dihydroxydiphenylcycloalkane,

bevorzugt Dihydroxydiphenylcyclohexane oder Dihydroxylcyclopentane, insbesondere 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan sowie Mischungen der vorgenannten Dihydroxyverbindungen.

- 5 Besonders bevorzugte Polycarbonate sind solche auf der Basis von Bisphenol A oder Bisphenol A zusammen mit bis zu 80 Mol-% der vorstehend genannten aromatischen Dihydroxyverbindungen.

Es können auch Copolycarbonate gemäß der US 3,737,409 verwendet werden; von
10 besonderem Interesse sind dabei Copolycarbonate auf der Basis von Bisphenol A und Di-(3,5-dimethyl-dihydroxyphenyl)sulfon, die sich durch eine hohe Wärmeformbeständigkeit auszeichnen. Ferner ist es möglich, Mischungen unterschiedlicher Polycarbonate einzusetzen.

- 15 Die mittleren Molekulargewichte (Gewichtsmittelwert M_w , bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie in Tetrahydrofuran gegen Polystyrolstandards) der Polycarbonate C liegen erfindungsgemäß im Bereich von 10 000 bis 64 000 g/mol. Bevorzugt liegen sie im Bereich von 15 000 bis 63 000, insbesondere im Bereich von 15 000 bis 60 000 g/mol. Dies bedeutet, daß die Polycarbonate C relative
20 Lösungsviskositäten im Bereich von 1,1 bis 1,3, gemessen in 0,5 gew.-%iger Lösung in Dichlormethan bei 25°C, bevorzugt von 1,15 bis 1,33, haben. Vorzugsweise unterscheiden sich die relativen Lösungsviskositäten der eingesetzten Polycarbonate um nicht mehr als 0,05, insbesondere nicht mehr 0,04.

- 25 Die Polycarbonate C können sowohl als Mahlgut als auch in granulierter Form eingesetzt werden. Sie liegen als Komponente C in Mengen von 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Formmasse, vor.

Der Zusatz von Polycarbonaten führt unter anderem zu höherer Thermostabilität und
30 verbesserter Reißbeständigkeit der Formmassen.

Weitere geeignete thermoplastische Polymerisate sind bekannt.

KOMPONENTE D

5 Als Komponente D enthalten die thermoplastischen Formmassen 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 40 Gew.-%, insbesondere 0 bis 30 Gew.-% faser- oder teilchenförmige Füllstoffe oder deren Mischungen, jeweils bezogen auf die gesamte Formmasse. Dabei handelt es sich vorzugsweise um kommerziell erhältliche Produkte.

10

Verstärkungsmittel wie Kohlenstoffasern und Glasfasern werden üblicherweise in Mengen von 5 bis 50 Gew.-% verwendet, bezogen auf die gesamte Formmasse.

15

Die verwendeten Glasfasern können aus E-, A- oder C-Glas sein und sind vorzugsweise mit einer Schlichte und einem Haftvermittler ausgerüstet. Ihr Durchmesser liegt im allgemeinen zwischen 6 und 20 μm . Es können sowohl Endlosfasern (rovings) als auch Schnittglasfasern (staple) mit einer Länge von 1 - 10 μm , vorzugsweise 3 - 6 μm , eingesetzt werden.

20

Weiterhin können Füll- oder Verstärkungsstoffe, wie Glaskugeln, Mineralfasern, Whisker, Aluminiumoxidfasern, Glimmer, Quarzmehl und Wollastonit zugesetzt werden.

25

Außerdem können Metallflocken (z.B. Aluminiumflocken der Fa. Transmet Corp.), Metallpulver, Metallfasern, metallbeschichtete Füllstoffe z.B. nickelbeschichtete Glasfasern sowie andere Zuschlagstoffe, die elektromagnetische Wellen abschirmen, den zur Herstellung der erfindungsgemäßen Gehäuse erfindungsgemäß verwendeten Formmassen beigemischt werden. Insbesondere kommen Aluminiumflocken (K 102 der Fa. Transmet) für EMI-Zwecke (electro-magnetic interference) in Betracht.

30

Ferner können die Massen mit zusätzlichen Kohlenstoffasern, Ruß, insbesondere Leitfähigkeitsruß, oder nickelbeschichteten C-Fasern vermischt werden.

Die erfindungsgemäß verwendeten Formmassen können ferner weitere Zusatzstoffe enthalten, die für Polycarbonate, SAN-Polymerisate und Pfropfcopolymerisate oder deren Mischungen typisch und gebräuchlich sind. Als solche Zusatzstoffe seien beispielsweise genannt: Farbstoffe, Pigmente, Färbemittel, Antistatika, Antioxidantien, Stabilisatoren zur Verbesserung der Thermostabilität, zur Erhöhung der Lichtstabilität, zum Anheben der Hydrolysebeständigkeit und der Chemikalienbeständigkeit, Mittel gegen die Wärmezersetzung und insbesondere die Schmier-/Gleitmittel, die für die Herstellung von Formkörpern bzw. Formteilen zweckmäßig sind. Das Eindosieren dieser weiteren Zusatzstoffe kann in jedem Stadium des Herstellungsprozesses erfolgen, vorzugsweise jedoch zu einem frühen Zeitpunkt, um frühzeitig die Stabilisierungseffekte (oder anderen speziellen Effekte) des Zusatzstoffes auszunutzen.

Geeignete Stabilisatoren sind die üblichen gehinderten Phenole, aber auch Vitamin E bzw. analog aufgebaute Verbindungen. Auch HALS-Stabilisatoren (Hindered Amine Light Stabilizers), Benzophenone, Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und andere Verbindungen sind geeignet (beispielsweise Irganox[®], Tinuvin[®], wie Tinuvin[®] 770 (HALS-Absorber, Bis (2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebazat) oder Tinuvin[®]P (UV-Absorber - (2H-Benzotriazol-2-yl)-4-methylphenol), Topanol[®]). Diese werden üblicherweise in Mengen bis zu 2 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgemisch) verwendet.

Geeignete Gleit- und Entformungsmittel sind Stearinsäuren, Stearylalkohol, Stearinsäureester bzw. allgemein höhere Fettsäuren, deren Derivate und entsprechende Fettsäuregemische mit 12 bis 30 Kohlenstoffatomen. Die Mengen dieser Zusätze liegen im Bereich von 0,05 bis 1 Gew.-%.

Auch Siliconöle, oligomeres Isobutylen oder ähnliche Stoffe kommen als Zusatzstoffe in Frage, die üblichen Mengen betragen 0,05 bis 5 Gew.-%. Pigmente,

Farbstoffe, Farbaufheller, wie Ultramarinblau, Phthalocyanine, Titandioxid, Cadmiumsulfide, Derivate der Perylentetracarbonsäure sind ebenfalls verwendbar.

5 Verarbeitungshilfsmittel und Stabilisatoren wie UV-Stabilisatoren, Schmiermittel und Antistatika werden üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-% verwendet, bezogen auf die gesamte Formmasse.

Die Herstellung der thermoplastischen Formmassen kann nach an sich bekannten Verfahren durch Mischen der Komponenten erfolgen. Es kann vorteilhaft sein,
10 einzelne Komponenten vorzumischen.

Geeignete organische Lösungsmittel sind beispielsweise Chlorbenzol, Gemische aus Chlorbenzol und Methylenchlorid oder Gemische aus Chlorbenzol oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, z.B. Toluol.
15

Das Eindampfen der Lösungsmittelgemische kann beispielsweise in Eindampfextrudern erfolgen.

Das Mischen der z.B. trockenen Komponenten kann nach allen bekannten Methoden
20 erfolgen. Vorzugsweise geschieht jedoch das Mischen durch gemeinsames Extrudieren, Kneten oder Verwalzen der Komponenten, bevorzugt bei Temperaturen von 180 bis 400°C, wobei die Komponenten notwendigenfalls zuvor aus der bei der Polymerisation erhaltenen Lösung oder aus der wäßrigen Dispersion isoliert worden sind.

25 Dabei können die Komponenten gemeinsam oder getrennt/nacheinander eindosiert werden.

Formkörper oder Formteile, wie auch Fasern und Folien, können nach den
30 bekannten Verfahren der Thermoplastverarbeitung aus den erfindungsgemäß verwendeten thermoplastischen Formmassen hergestellt werden. Insbesondere kann

die Herstellung durch Thermoformen, Extrudieren, Spritzgießen, Kalandrieren, Hohlkörperblasen, Pressen, Preßintern, Tiefziehen oder Sintern, vorzugsweise durch Spritzgießen, erfolgen.

- 5 Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen näher erläutert:

Beispiele

Beispiel 1

10

Zu einer Dispersion eines Polybutadienlatex (Massenmittel der Teilchengrößenverteilung d_{50} nach Ultrazentrifuge: 300 nm) wurden die Ppropfmonomere Styrol und Acrylnitril und Initiator gegeben und auspolymerisiert. Die Formmassen 1 und 2 unterscheiden sich in der Ppropfhüllenzusammensetzung.

15

Die erhaltene Ppropfdispersion wurde anschließend mit Hilfe von Metallfiltern unterschiedlicher Maschenweite filtriert. Danach wurde der Ppropfkautschuk durch Zugabe von Elektrolytlösung ausgefällt und isoliert. Der isolierte Ppropfkautschuk wurde anschließend mit Poly(styrol-co-acrylnitril) auf einem

20 Extruder konfektioniert. Die erhaltenen ABS-Formmassen 1 und 2 wurden dann granuliert, zu Probekörpern abgespritzt und mechanisch getestet.

Beispiel 2

- 25 Zu einer Dispersion eines Polybutadienlatex (Massenmittel der Teilchengrößenverteilung d_{50} nach Ultrazentrifuge: 100 nm) wurde ein Agglomeriermittel, anschließend die Ppropfmonomere Styrol und Acrylnitril und Initiator gegeben und auspolymerisiert (Formmasse 3).

- 30 Die erhaltene Ppropfdispersion wurde anschließend mit Hilfe von Metallfiltern unterschiedlicher Maschenweite filtriert. Danach wurde der Ppropfkautschuk

durch Zugabe von Elektrolytlösung ausgefällt und isoliert. Der isolierte Pfropfkautschuk wurde anschließend mit Poly(styrol-co-acrylnitril) auf einem Extruder konfektioniert. Die erhaltene ABS-Formmasse 3 wurde dann granuliert, zu Probekörpern abgespritzt und mechanisch getestet.

5

Die mechanischen Eigenschaften der Formmassen sind in den nachstehenden Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt. Die zur Messung der unterschiedlichen Parameter verwendeten Verfahren sind angegeben.

10

Tabelle 1: Einfluß der Filtergröße auf mechanische Eigenschaften

Formmasse	Filtergröße (µm)	Stippenmenge (%)	Bruchdehnung (%)	Standardabweichung	min. Bruchdehnung (%)	max. Bruchdehnung (%)	Izod
1	--	--	10,1	2,7	7,6	14,4	33,4
1	250	0,23	32,3	14,6	24	53	33,4
1	40	0,3	32,4	18	14,8	60,1	30,8
2	--	8,1	3,2	3,8	12,3	22,5	22,5
2	250	0,12	21,8	4,1	23,5	36,9	23,1
2	40	0,18	30,3	4,8	23,5	36,9	23,1

Tabelle 2: Einfluß der Filtergröße auf mechanische Eigenschaften

Form- masse	Filter- größe	Kaut- schuk	E- Modul	SS	BD	an 40	an _{RT}	ak 40	ak _{RT}	Vicat A	Vicat B	MVR 220/1 0
	µm	%	MPa	MPa	%	kJ/m ²	kJ/m ²	kJ/m ²	kJ/m ²	°C	°C	ml/10 min
3		29,7	2379	49,9	14,9	80	83,33	6,42	15,56	103,3	94,8	16,2
3	1000	34,8	2244	47,9	20,8	80,56	kein Bruch	7,47	14,75	107,3	97,7	9,2
3	400	33,7	2130	46,7	22	110,4	kein Bruch	7,22	14,32	107,4	98	10,8
3	250	31	2102	46,4	21,8	91,44	kein Bruch	6,79	13,46	107,5	98,4	13,1
3	125	35,8	2042	45,5	21,7	97,92	kein Bruch	7,16	14,26	107,4	97,2	8,4

SS: Streckspannung

5 BD: Bruchdehnung

an: Schlagzähigkeit

ak: Kerbschlagzähigkeit

Normen:

10	Zugversuch	DIN 53455-3	Schulterstab
	Zug-Elastizitätsmodul	DIN 53457	Schulterstab
	Schlagbiegeversuch	DIN 53453-n	Normkleinstab Dicke 4,00 mm Breite 6,00 mm
15	Schlagbiegeversuch (Kerbschlagzähigkeit)	DIN 53453-k	Normkleinstab Kerbe gefräßt
20	Vicat A/50 und B/50	DIN 53460	Normkleinstab
	Izod	ISO 180/1A	

BASF Aktiengesellschaft

10. April 2000
NAE19991380 IB/SF/bl

5

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erhöhung der Bruchdehnung von Formkörpern aus
10 thermoplastischen Formmassen, enthaltend, bezogen auf die Summe der
Mengen der Komponenten A und B und ggf. C und/oder D, die insgesamt 100
Gew.-% ergibt,
- a: 1 bis 99 Gew.-% eines teilchenförmigen Emulsionspolymerisats mit einer
15 Glasübergangstemperatur unterhalb von 0°C und einer mittleren
Teilchengröße von 50 bis 1000 nm als Komponente A,
- b: 1 bis 99 Gew.-% mindestens eines amorphen oder teilkristallinen
Polymerisats als Komponente B,
- 20 c: 0 bis 50 Gew.-% weitere thermoplastische Polymerisate als Komponente
C, und
- d: 0 bis 50 Gew.-% faser- oder teilchenförmige Füllstoffe oder deren
25 Gemische als Komponente D,
- dadurch gekennzeichnet, daß die aus einer Emulsionspolymerisation erhaltene
Dispersion der Komponente A zur Entfernung von Koagulat filtriert wird und
sodann zur thermoplastischen Formmasse weiterverarbeitet wird.
- 30

- 2 -

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Filtrierung Filter mit Filtergrößen von 5 bis 400 mesh eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die
5 Filtrierung drucklos betrieben wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß zur Filtrierung Beutelfilter, Rotorzylindersiebmaschinen, Tellerdruckfilter, Vibrationszylindersiebmaschinen, Vibrationstaumelsiebmaschinen oder
10 Atlantikfilter mit Beuteleinsatz eingesetzt werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Komponente A um ein Pfcopolymerisat handelt aus
15 a1: 1 bis 99 Gew.-% einer teilchenförmigen Pfcopolymergrundlage A1 mit einer Glasübergangstemperatur unterhalb von 0°C,
a2: 1 bis 99 Gew.-% einer Pfcopolymerauflage A2 aus den Monomeren, bezogen auf A2,
20 a21: 40 bis 100 Gew.-% mindestens eines vinylaromatischen Monomeren als Komponente A21,
a22: 0 bis 60 Gew.-% Einheiten mindestens eines ethylenisch umgesättigten Monomeren als Komponente A22,
25 a23: 0 bis 30 Gew.-% weiteren copolymerisierbaren Monomeren als Komponente A23,
30 wobei die Gesamtmenge der Komponenten A21, A22 und A23 100 Gew.-% ergibt,

wobei die Pfropfaufgabe A2 aus mindestens einer Pfropfhülle besteht und das Propfcopolymerisat A eine mittlere Teilchengröße von 50 bis 1000 nm hat.

- 5 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Formmasse als teilchenförmige Pfropfgrundlage A1 einen Butadien-, Acrylat-, EPDM- oder Silikonkautschuk enthält.
- 10 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A1 aus den Monomeren besteht:
- a11: 80 bis 100 Gew.-% Butadien, mindestens eines C₁₋₈-Alkylesters der Acrylsäure oder Gemischen davon als Komponente A11,
- 15 a12: 0 bis 20 Gew.-% mindestens eines polyfunktionellen vernetzenden Monomeren als Komponente A12
- a13: 0 bis 20 Gew.-% weiteren copolymerisierbaren Monomeren als Komponente 13,
- 20 wobei die Gesamtmenge der Komponenten A11 bis A13 100 Gew.-% ergibt.
8. Verwendung von teilchenförmigen Emulsionspolymerisaten mit einer Glasübergangstemperatur unterhalb von 0°C und einer mittleren Teilchengröße von 50 bis 1000 nm, die durch Filtration von Koagulat befreit wurden, in thermoplastischen Formmassen zur Erhöhung der Bruchdehnung.
- 25 9. Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Formmassen zu Formkörpern, Fasern oder Folien verarbeitet werden.

BASF Aktiengesellschaft

10. April 2000
NAE19991380 IB/SF/bl

5

Zusammenfassung

In einem Verfahren zur Erhöhung der Bruchdehnung von Formkörpern aus thermoplastischen Formmassen, enthaltend, bezogen auf die Summe der Mengen der Komponenten A und B und ggf. C und/oder D, die insgesamt 100 Gew.-% ergibt,

a: 1 bis 99 Gew.-% eines teilchenförmigen Emulsionspolymerisats mit einer Glasübergangstemperatur unterhalb von 0°C und einer mittleren Teilchengröße von 50 bis 1000 nm als Komponente A,

b: 1 bis 99 Gew.-% mindestens eines amorphen oder teilkristallinen Polymerisats als Komponente B,

c: 0 bis 50 Gew.-% weitere thermoplastische Polymerisate als Komponente C, und

d: 0 bis 50 Gew.-% faser- oder teilchenförmige Füllstoffe oder deren Gemische als Komponente D,

25

wird die aus einer Emulsionspolymerisation erhaltene Dispersion der Komponente A zur Entfernung von Koagulat filtriert und sodann zur thermoplastischen Formmasse weiterverarbeitet.